

EUROPEAN PATENT OFFICE

IDS

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04045125
PUBLICATION DATE : 14-02-92

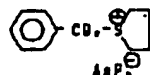
APPLICATION DATE : 12-06-90
APPLICATION NUMBER : 02153421

APPLICANT : JUJO PAPER CO LTD;

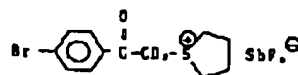
INVENTOR : HATA KUNIO;

INT.CL. : C08G 59/68 C08G 59/18 C08L 63/00
G03F 7/004 G03F 7/027 G03F 7/029
G03F 7/033 G03F 7/038

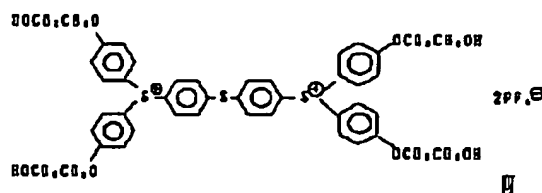
TITLE : COLORABLE AND CURABLE
COMPOSITION AND COLORED AND
CURED PRODUCT THEREFROM



I



II



III

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the subject composition giving colored cured products having excellent durability, excellent light resistance, etc., when irradiated with energy rays, etc., by compounding a cation-polymerizable organic compound, a specific leuco dye and an aromatic onium salt as main components.

No
translation

CONSTITUTION: The objective composition comprises (A) a cation-polymerizable organic compound polymerizable into a high molecular weight state (e.g. an epoxy compound), (B) a leuco dye having a lactone ring and (C) an aromatic onium salt (e.g. compound of formulas I, II or III) as main components (may contain a radical polymerization initiator or a radical polymerizable compound). The composition is irradiated with energy rays or heated to provide a colored and/or cured product.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

AN 1992:592984 CAPLUS
 DN 117:192984
 ED Entered STN: 15 Nov 1992
 TI Coloring and curable resin compositions and color molding
 IN Satake, Hisami; Hayasaka, Hideki; Yokoyama, Yoshiyuki; Nagai, Tomoaki;
 Hata, Kunio
 PA Jujo Seishi K. K., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 18 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-68
 ICS C08G059-18; C08L063-00; G03F007-004; G03F007-027; G03F007-029;
 G03F007-033; G03F007-038
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04045125	A2	19920214	JP 1990-153421	19900612 <--
PRAI	JP 1990-153421		19900612		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 04045125	ICM	C08G059-68
	ICS	C08G059-18; C08L063-00; G03F007-004; G03F007-027; G03F007-029; G03F007-033; G03F007-038
	IPCI	C08G0059-68 [ICM,5]; C08G0059-18 [ICS,5]; C08L0063-00 [ICS,5]; G03F0007-004 [ICS,5]; G03F0007-027 [ICS,5]; G03F0007-029 [ICS,5]; G03F0007-033 [ICS,5]; G03F0007-038 [ICS,5]

AB The title compns. contain cationically polymerizable organic compds., lactone ring-containing leuco dyes, and aromatic onium salts and are cured by irradiation

and/or heating. Thus, ERL 4221 (an alicyclic epoxy resin) 100, benzyl tetrahydrothiophenium hexafluorophosphate 3, and crystal violet lactone 0.3 parts were mixed, coated on glass, and cured at 130°.

ST alicyclic epoxy color molding; benzyltetrahydrothiophenium hexafluorophosphate polymn catalyst; leuco dye epoxy resin

IT Epoxy resins, reactions

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (crosslinking of, catalysts for)

IT Sulfonium compounds

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(arene, catalysts, for polymerization of epoxy resins containing leuco dyes)

IT Polymerization catalysts

(cationic, aromatic sulfoniums, for epoxy resins)

IT Dyes

(leuco, for epoxy resins)

IT 69842-77-9 87301-53-9 87301-55-1 87301-56-2 97744-46-2
 125662-47-7 143577-50-8 143577-52-0 143577-53-1 143577-55-3
 143577-56-4

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(catalysts, for polymerization of epoxy resins containing leuco dyes)

IT 64787-95-7P 134875-16-4P 143606-02-4P 143606-03-5P 143606-04-6P
 143606-05-7P 143606-36-4P 143606-37-5P 143606-38-6P 143907-24-8P
 143907-25-9P 144123-07-9P 144123-08-0P

RL: PREP (Preparation)

(colored, manufacture of, catalysts and dyes for)

IT 25085-98-7, ERL-4221 143597-31-3, KS 810 (epoxy resin) 143710-09-2, KS
 800 143710-10-5, KS 820

RL: USES (Uses)

(crosslinking catalysts and dyes for)

IT 57840-38-7 87301-62-0 89452-37-9 143577-58-6

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

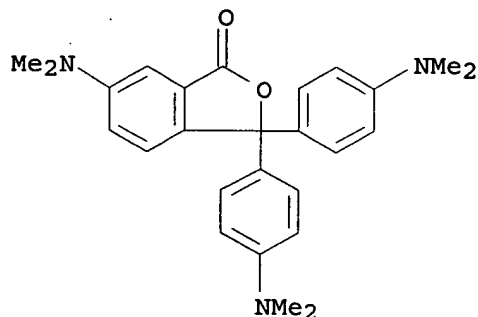
(crosslinking catalysts, for epoxy resins)

IT 1552-42-7, Crystal violet lactone 29512-49-0 34791-86-1 69898-40-4
70516-41-5 80165-85-1 89331-94-2

RL: USES (Uses)

(dyes, for epoxy resins)

RN 1552-42-7 REGISTRY
 ED Entered STN: 16 Nov 1984
 CN 1(3H)-Isobenzofuranone, 6-(dimethylamino)-3,3-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(9CI) (CA INDEX NAME)
 OTHER CA INDEX NAMES:
 CN Phthalide, 6-(dimethylamino)-3,3-bis[p-(dimethylamino)phenyl]-(6CI, 7CI, 8CI)
 OTHER NAMES:
 CN 3,3-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-6-(dimethylamino)-1,3-dihydroisobenzofuran-1-one
 CN 3,3-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-6-(dimethylamino)phthalide
 CN 3,3-Bis[p-(dimethylamino)phenyl]-6-(dimethylamino)phthalide
 CN 6-(Dimethylamino)-3,3-bis[4-(dimethylamino)phenyl]-1(3H)-isobenzofuranone
 CN Color Former CVL
 CN Copikem 1 Blue
 CN Copikem I
 CN Crystal Violet lactone
 CN CVL
 CN NSC 32991
 CN NSC 3562
 CN Pergascript Blue I 2R
 FS 3D CONCORD
 DR 129652-58-0
 MF C26 H29 N3 O2
 CI COM
 LC STN Files: BEILSTEIN*, BIOSIS, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CBNB, CHEMCATS, CHEMLIST, CIN, CSChem, IFICDB, IFIPAT, IFIUDb, MEDLINE, PIRA, PROMT, TOXCENTER, USPAT2, USPATFULL
 (*File contains numerically searchable property data)
 Other Sources: DSL**, EINECS**, TSCA**
 (**Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT

2160 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
 6 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
 2160 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)
 15 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

DERWENT-ACC-NO: 1992-101603

DERWENT-WEEK: 199213

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Colour-developable and curable compsn. for hardened prod. - comprises cationically polymerisable organic cpd., leuco dye contg. lactone ring, aromatic onium salt and initiator

PATENT-ASSIGNEE: JUJO PAPER CO LTD[SEJJ]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0153421 (June 12, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 04045125 A</u>	February 14, 1992	N/A	018	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04045125A	N/A	1990JP0153421	June 12, 1990

INT-CL (IPC): C08G059/68, C08L063/00 , G03F007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04045125A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. comprises mainly (A) a cationically polymerisable organic cpd., (B) a leuco dye contg. lactone ring and (C) aromatic onium salt and opt. (D) a radical polymerisation initiator and (E) a radically polymerisable monomer and develops a colour and/or is hardened by irradiating energy radiation and/or heating.

(A) is e.g., an epoxy cpd. (e.g., glycidyl ether orepoxy novolak resin prep. by reacting bisphenol A or -F or alkylene oxide adduct with epichlorohydrin, polyglycidyl ether of polyhydric aliphatic alcohol, diglycidyl ester of aliphatic long chain fatty dibasic acid, epoxydated soybean, oil, epoxidated polybutadiene, etc.), oxethane cpd. (e.g., trimethylene oxide, 3,3-dimethyloxethane, etc.), oxolane cpd. (e.g., tetrahydrofuran, etc.), cyclic acetal cpd. (e.g., trioxane, 1,3-dioxolane, etc.), a cyclic lactone cpd. thiirane cpd. (e.g., ethylene sulphide, thioepichlorohydrin, etc.), 1,3-propylsulphide, vinyl ether (e.g., ethylene glycolvinyl ether, triethyleneglycoldivinyl ether, etc.). The leuco dye is e.g. of triphenylmethane type (e.g., Crystal Violet Lactone, etc.), fluoran type (e.g. 3-diethylamino-6-methylanilinofluoran, ' , aza phthalide type (e.g., (C) is e.g. of formula (R1aR2bR3cR4dZ) (+m) (MXn+m) {m} where the cation is an onium, Z is N, S, Se, Te, P, As, Sb, O, Br or Cl, R1R4 are each independently an organic gp., at least one of which contains an aromatic ring and 2 gps. of which may be coupled, a-d are each independently an integer = 03, (a+b+c+d) is equal to the valency of Z, M is a metal or metalloid, X is a halogen and m is a net charge of the complex ion. It is e.g. of formula (I).

USE/ADVANTAGE - The resin compsn. provides quickly a colourdeveloped hardened prod. having hig

TITLE-TERMS: COLOUR DEVELOP CURE COMPOSITION HARDEN PRODUCT COMPRISE CATION POLYMERISE ORGANIC COMPOUND LEUCO DYE CONTAIN LACTONERING AROMATIC ONIUM SALT INITIATE

DERWENT-CLASS: A21 A89 E19 E24 G06 P84

CPI-CODES: A08-C01; A08-C07; A08-D01; A08-E03; A12-L02C; A12-L05A; E05-H;

⑫ 公開特許公報(A) 平4-45125

⑤ Int. Cl.³C 08 G 59/68
59/18
C 08 L 63/00

識別記号

NKL
NLE
NLA

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J ※

④ 公開 平成4年(1992)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全18頁)

⑥ 発明の名称 発色及び硬化性組成物及びそれを発色硬化せしめた製品

⑦ 特 願 平2-153421

⑧ 出 願 平2(1990)6月12日

⑨ 発 明 者 佐 竹 寿 巳 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

⑩ 発 明 者 早 坂 英 樹 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

⑪ 発 明 者 横 山 美 幸 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

⑫ 発 明 者 永 井 共 章 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

⑬ 出 願 人 十條製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号

⑭ 代 理 人 弁理士 藤野 清也

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

発色及び硬化性組成物及びそれを発色硬化
せしめた製品

2. 特許請求の範囲

(1) (A)陽イオン重合性有機化合物、(B)ラクトン環をもつロイコ染料及び (C)芳香族オニウム塩を主成分とし、エネルギー線照射及び／又は加熱によって発色及び／又は硬化する発色及び硬化性組成物。

(2) (A)陽イオン重合性有機化合物、(B)ラクトン環をもつロイコ染料、(C)芳香族オニウム塩、(D)ラジカル系重合開始剤及び (E)ラジカル重合性化合物を主成分とし、エネルギー線照射及び／又は加熱によって発色及び／又は硬化する発色及び硬化性組成物。

(3) 請求項(1)または(2)記載の発色及び硬化性組成物を、エネルギー線を照射し及び／又は加熱によって発色及び硬化せしめてなる発色硬化物。

(4) 請求項(1)または(2)記載の発色及び硬化性組成物にエネルギー線を照射して光学的造形法により成形してなる光学的造形体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、エネルギー線の照射及び／又は加熱によって速やかに発色した硬化物となる新規な組成物に関する。

さらに、本発明は、このようにして発色硬化した、耐光性、耐油性、耐溶剤性等の物性を備えた硬化物に関する。

また、さらに、本発明は、このような組成物の発色及び硬化を光学的造形法で行って得られる光学的造形体に関する。

〔従来の技術〕

エネルギー線、特に光により重合する高重合性高分子材料は、とりわけ塗料の分野において、省エネルギー性、省スペース性、無公害性の要請から盛んに研究されてきた。しかしこれらの研究の

大部分は二重結合のラジカル反応と言う原理に基づくものであった。エポキシ樹脂は、物理的に優れた材料であるにもかかわらず、光重合させるのは困難で、長い間、アクリル変性等によって二重結合を導入する方法が取られてきた。

その後米国特許第3794576号によって好ましいレオロジー特性と硬化性を兼ね備えた、性能の良い光重合性エポキシ樹脂組成物が提唱された。この組成物は感光性芳香族ジアゾニウム塩を光開始剤として使用し光照射により光開始剤を分解し、ルイス酸を放出することによりエポキシ樹脂モノマーを重合する。ところが、芳香族ジアゾニウム塩は光分解により窒素ガスを放出し、そのために重合して得られるエポキシ樹脂が15ミクロン以上になると塗膜が発泡し、厚塗りに適さない。

この点を改良するものとして、芳香族スルホニウム塩系やヨードニウム塩等のオニウム塩系光重合開始剤及びそれらを含有する硬化性樹脂組成物が、特公昭52-14277号公報、特公昭52-14278号公

報、特開昭54-53181号公報、特公昭59-19581号公報等に開示されている。又、スルホニウム塩系重合開始剤として特開昭58-37003号公報にはジアルキルベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート類が、特開昭50-29511号公報にはp-ヒドロキシフェニルベンジルスルホニウム化合物について、米国特許第4034046号にはP-ヒドロキシフェニルベンジルスルホニウムハロゲン化物等が開示されている。

これらオニウム塩とエポキシ樹脂との組成物は光硬化に際し、発泡を伴わず適当な保存安定性を有し、硬化性が改善されているものの、機能として単に耐久性のすぐれた硬化物を与えるにすぎなかった。又、このような組成物は硬化の始期及び終期を判別することができなかったため、たとえば特開平2-24120～特開平2-24127号公報に記載されているような光学的造形法によって造形物を形成する場合、思うような成形がなされているか否かを判別することができず作業工程上不便であった。

更に、特開昭61-45087号公報には、無色又は単色の電子供与性染料とスルホニウム塩を含有する感熱記録層を設けたことを特徴とする感熱記録シートが開示されている。このシートは単に記録用途にすぎず、優れた硬化物を提供するものではなく、またこの発色物は耐光性、耐油性の点で不完全であった。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記状況に鑑み、本発明の課題は、保存安定性と発色硬化性とを備え、発色硬化後は耐久性、特に耐溶剤性、耐油性、耐光性の優れた発色硬化物が得られる、発色硬化性組成物を提供することにある。さらに、本発明は、硬化時には発色させず、硬化後必要なときに発色させ得るような発色及び硬化性の組成物の提供をも課題としている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記課題を達成するためになされたものである。すなわち、本発明は、(A) 陽イオン重合性有機化合物、(B) ラクトン環をもつロイコ

染料及び (C) 芳香族オニウム塩を主成分とする発色及び硬化性組成物に関する。

さらに、本発明の組成物は、(D) ラジカル系重合開始剤及び (E) ラジカル重合性化合物を含んでもよい。そして、本発明では、エネルギー線（紫外線）を照射及び／又は加熱することによって (C) 芳香族オニウム塩がルイス酸を放出して (A) 陽イオン重合性有機化合物を硬化し、(B) ラクトン環をもつロイコ染料を発色させ、耐久性のある発色硬化物を得ることができる。本発明では、(D) ラジカル系重合開始剤および (E) ラジカル重合性化合物を含有せしめると、さらに迅速かつ安定に発色硬化物を得ることができる。また、本発明は、このようにして得られた発色硬化物及び光学的造形法によって得られた光学的造形体に関する。

これまで本発明の組成であるオニウム塩の一種であるスルホニウム塩もしくはヨードニウム塩を使用するエポキシ系及びビニル系カチオン重合では、アミン系化合物やアルカリ化合物などの塩基

性物質を混合したり、混入したりすると、硬化阻害や硬化性の低下の原因となることが常識であった。本発明の如く、塩基性染料であるロイコ染料を組成物の成分として添加することによって速硬性で耐久性のある硬化物が得られ、従来どの様にしても弱いとされていたロイコ染料の耐光性や耐溶剤性が著しく改善されることは、従来的一般概念を覆すものである。

本発明で使用される (A) 高分子量状態に重合可能な陽イオン重合性有機化合物としては、例えばエポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニル化合物などの1種又は2種以上の混合物からなるものを挙げることができる。かかる陽イオン重合性化合物の中でも、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物は、好ましいものであり、例えば従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が

挙げられる。

ここで芳香族エポキシ樹脂として好ましいものは、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールAやビスフェノールF又はそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂が挙げられる。

また、脂環族エポキシ樹脂として好ましいものとしては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセン、又はシクロペンテン環含有化合物を、過酸化水素、過酸等の、適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。脂環族エポキシ樹脂の代表例としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4

- エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノメタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジェンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

更に脂肪族エポキシ樹脂として好ましいものは、脂肪族多価アルコール、又はそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどがあり、その代表例としては、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールのジグリシジル

エーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。更に脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

エポキシ化合物以外の陽イオン重合性有機物質の例としては、トリメチレンオキシド、3,3-ジメチルオキサタン、3,3-ジクロロメチルオキサタンなどのオキサタン化合物；テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキサラン化合物；トリオキサン、1,3-ジオキサラン、

1,3,6-トリオキサシクロオクタンのような環状アセタール化合物； β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトンのような環状ラクトン化合物；エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンのようなチラン化合物；1,3-プロピルスルフィド、3,3-ジメチルチエタンのようなチエタン化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル/3,4-ジヒドロピラン-2-メチル(3,4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテルのようなビニルエーテル化合物が挙げられる。

これらの陽イオン重合性化合物は、単独あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

これらの陽イオン重合性有機物質のうち特に好ましいものは1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する脂環族エポキシ樹脂であり、カチオン重合反応性、低粘度化、紫外線透過性、厚膜硬化性、体積収縮率、解像度などの点で良好な

特性を示す。

本発明で使用する (B) ラクトン環を有するロイコ染料は特に制限されるものではないが、下記例示の化合物の1種又は2種以上を併用することができる。

トリフ ニルメタン系ロイコ染料

3,3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド

[別名クリスタル・バイオレット・ラクトン]

フルオラン系ロイコ染料

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o,p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ピベリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-N-m-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o,p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-クロルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-フルオラン

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]-フルオラン

アザフタリド系ロイコ染料

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-7-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクタール-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

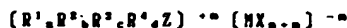
フルオレイン系ロイコ染料

3,6,6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレイン-9,3'-フタリド]

3.6.6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フル
オレイン-9,3'-フタリド]

本発明で使用する(C)芳香族オニウム塩は、エネルギー線の照射あるいは加熱によりルイス酸を放出する化合物が用いられる。このような化合物の代表的な形は、

一般式



(式中カチオンはオニウムであり、ZはN, S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, ハロゲン(例えばI, Br, Cl)、であり、 R^1, R^2, R^3, R^4 は同一でも異なってもよい有機の、少なくとも1つは芳香族環を有する基であり、又これらの有機基の2つが結合して環を形成してもよい。 a, b, c, d はそれぞれ0~3の整数であって $a+b+c+d$ は、Zの価数に等しい。Mはハロゲン化物錯体の中心原子である金属又は半金属(metalloid)であり、B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, Co等である。Xはハロゲンであり、 m はハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、 n は

ハロゲン化物錯体イオン中の原子の数である。)

で表される。

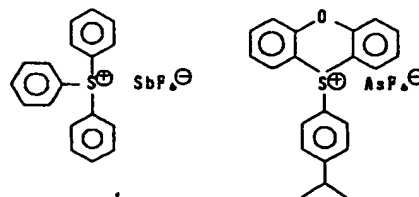
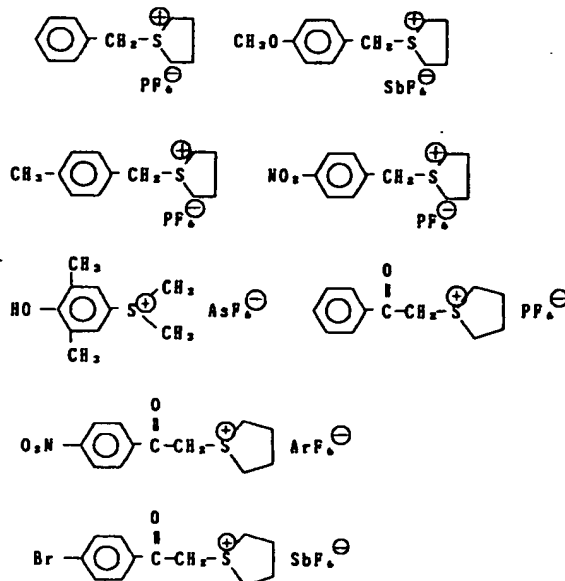
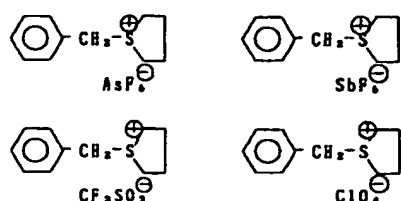
上記一般式の陰イオン MX_{a+b} の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、ヘキサフルオホスフェート(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)等が挙げられる。

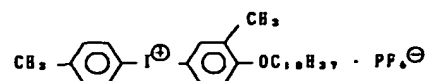
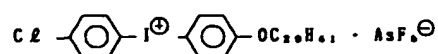
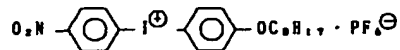
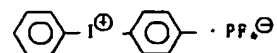
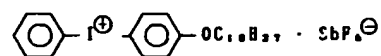
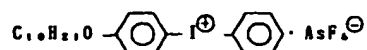
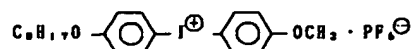
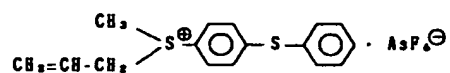
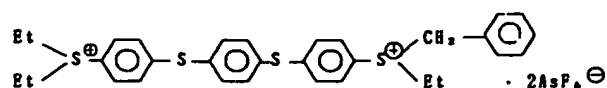
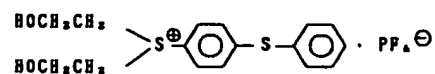
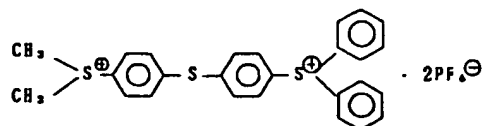
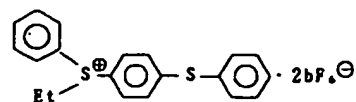
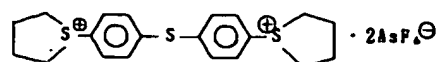
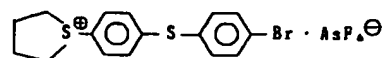
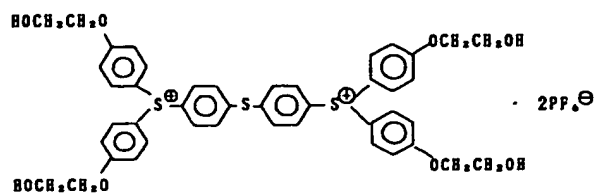
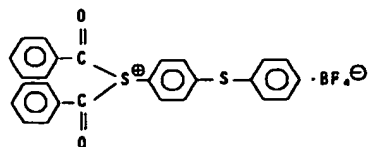
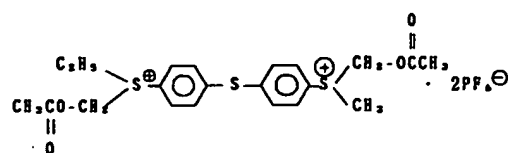
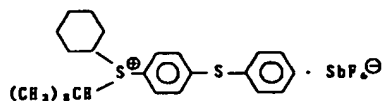
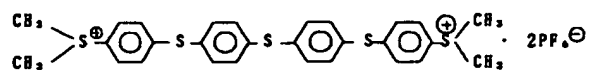
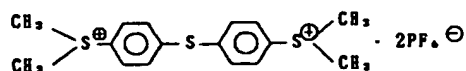
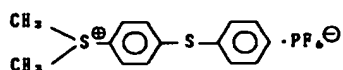
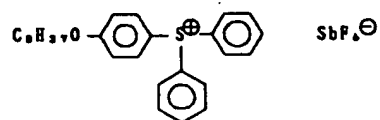
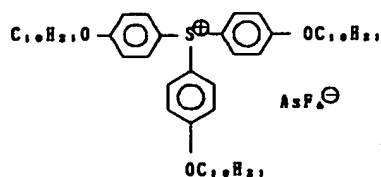
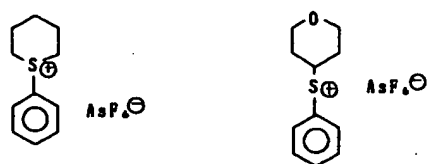
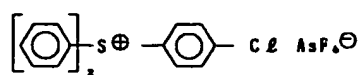
更に一般式 $MX_n(OH)^-$ で表される陰イオンも用いることができる。また、その他の陰イオンとしては、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン(FSO_3^-)、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン等が挙げられる。

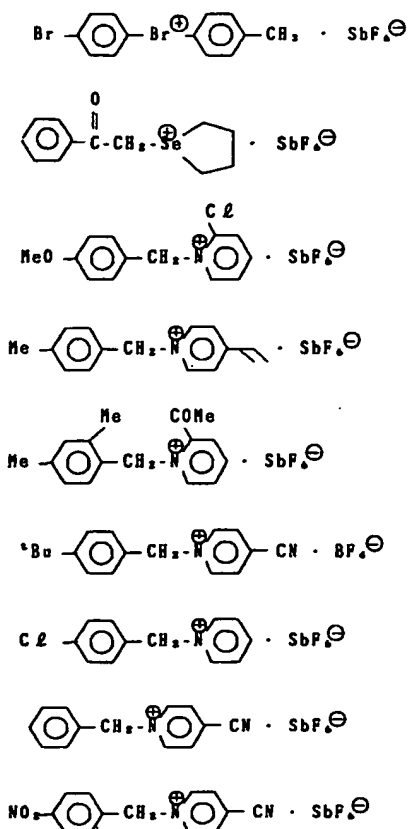
芳香族オニウム塩は、特開昭50-151996号、特開昭50-158680号公報等に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号、特開昭52-14278号、特開昭52-30899号、特開昭56-55420号、特開昭55

-125105号、特開昭56-15261号公報等に記載のVI A族芳香族オニウム塩、特開昭50-158698号公報等に記載のVA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、特開昭56-149402号、特開昭57-192429号公報等に記載のオキソスルホキニウム塩、特開平1-311103号公報に記載のトリアリールスルホニウム塩やジアリールヨードニウム塩、特開平1-294088号公報に記載の芳香族スルホニウム塩あるいは芳香族アンモニウム塩、特開平2-43202号公報記載のピリジニウム塩等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

これらの具体例を挙げれば次のものが例示される。又、これらのオニウム塩の2種以上を併用しても良いことは勿論である。







る。

本発明に使用されるラジカル系重合開始剤とは、エネルギー線照射によりラジカル重合を開始させる物質を放出することが可能な化合物であり、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などのケトン類が好ましい。アセトフェノン系化合物としては、例えばジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン等が挙げられる。ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等が挙げられる。ベンジル系化合物としては、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。ベンゾフェノン系

本発明ではエネルギー線として200 ~ 2000 mμの紫外線から赤外線にわたる電磁波、またX線あるいは電子線が用いられる。赤外線源としては、炭酸ガスレーザー等が、紫外線の場合は、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等の紫外線ランプやHe-Cdレーザー、Xe-C12系エキシマレーザー等の紫外線レーザーが使用できる。加熱する場合は熱板、恒温器、熱風、サーマルヘッド等を使用することができる。

本発明の組成物はエネルギー線、電子線を使用して発色と硬化を同時に行うことも可能であるが(D)ラジカル系重合開始剤の存在下にエネルギー線の照射により重合を行ってもよい。このようなラジカル系重合性化合物は、またその種類によっては、硬化のみをエネルギー線を使用して行い、その後、加熱することによって発色をさせることもできる。従って、本発明の発色及び硬化性組成物は、発色と硬化とを同時に行うものばかりではなく、発色と硬化とを個別に行うものも包含され

化合物としては、例えばベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン等が挙げられる。チオキサントン系化合物としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等が挙げられる。

これらのエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤は、単独あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。また、ラジカル系重合開始剤の存在下にエネルギー線照射により高分子化又は架橋反応する(E)ラジカル重合性化合物を併用することもできる。このような化合物としては、例えばアクリレート系化合物、メタクリレート系化合物、アリルウレタン系化合物、不飽和ポリエステル系化合物、ポリチオール系化合物などの1種又は2種以上の混合物からなるものである。かかるラジカル重合性化合物の中でも、1分子中に少なくとも1個以上のアクリル基を有する化合物は好ましいものであり、例えばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、

ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アルコール類のアクリル酸エステルが挙げられる。

ここで、エポキシアクリレートとして、特に好ましいものは、芳香族エポキシ樹脂のアグリレートであり、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルを、アクリル酸と反応させて得られるアクリレートであって、例えば、ビスフェノールA、又はそのアルキレンオキサイド付加体と、エピクロルヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルを、アクリル酸と反応させて得られるアクリレート、エポキシノボラック樹脂とアクリル酸とを反応させて得られるアクリレートが挙げられる。

ウレタンアクリレートとして好ましいものは、1種又は2種以上の水酸基含有ポリエステルや、水酸基含有ポリエーテルに水酸基含有アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られ

るアクリレートや、水酸基含有アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られるアクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエステルとして好ましいものは、1種又は2種以上の脂肪族多価アルコールと、1種又は2種以上の多塩基酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸が挙げられる。水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前記と同様なものが挙げられる。アルキレンオキサイドとしては、

例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが挙げられる。水酸基含有アクリル酸エステルとして好ましいものは、脂肪族多価アルコールと、アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有アクリル酸エステルである。かかる水酸基含有アクリル酸エステルのうち、脂肪族2価アルコールとアクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有アクリル酸エステルは、特に好ましく、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートが挙げられる。イソシアネート類としては、分子中に少なくとも1個以上のイソシアネート基をもつ化合物が好ましいが、トリレンジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソボロンジイソシアネートなどの2価のイソシアネート化合物が特に好ましい。

ポリエステルアクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエステルとアクリル酸とを反応させて得られるポリエステルアクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエステルとし

て好ましいものは、1種又は2種以上の脂肪族多価アルコールと、1種又は2種以上の1塩基酸、多塩基酸、及びフェノール類とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、脂肪族多価アルコールとしては、前記と同様であり、1塩基酸としては、例えばギ酸、酢酸、ブチルカルボン酸、安息香酸が挙げられる。多塩基酸としては、例えばアジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸が挙げられる。フェノール類としては、例えばフェノール、p-ニルフェノールが挙げられる。

ポリエーテルアクリレートとして好ましいものは、水酸基含有ポリエーテルと、アクリル酸とを反応させて得られるポリエーテルアクリレートである。ここで使用する水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、前記脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、アルキレンオキサイドとしては、

例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが挙げられる。

アルコール類のアクリル酸エステルとして好ましいものは、分子中に少なくとも1個の水酸基をもつ芳香族、又は脂肪族アルコール、及びそのアルキレンオキサイド付加体と、アクリル酸とを反応させて得られるアクリレートであり、例えば2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、イソamilアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソオクチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ベンジルアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジア

クリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが挙げられる。

これらのアクリレートのうち、多価アルコールのポリアクリレート類が特に好ましい。

これらのラジカル重合性有機物質は、単独あるいは2種以上を所望の性能に応じて、配合して使用することができる。

電子線照射の場合ラジカル系開始剤は添加しないことが一般的であるが、本発明では添加してもよい。

本発明の発色および硬化性組成物を構成する各成分の配合割合は、使用する材料の種類により大きく変化するので特定することはできず、また本発明にとってその必要もないが、一般的には、前記(A)陽イオン重合性有機化合物、例えばエポキシ樹脂100重量部に対して(B)ラクトン環をも

つロイコ染料0.01乃至5重量部、好ましくは0.05乃至1重量部(C)芳香族アニオン塩、例えばスルホニウム塩を0.05乃至15重量部、好ましくは0.1乃至10重量部配合する。また、前記(D)ラジカル系重合開始剤および(E)ラジカル重合性化合物を添加する場合、(A)陽イオン重合性有機化合物100重量部に対し(D)ラジカル系重合開始剤および(E)ラジカル重合性化合物をそれぞれ0.1~10重量部、および30~100重量部使用することが好ましい。

また本発明の組成物を用いて、光学的造形体を形成するには、アニウム塩の陰イオンが SbF_6^- 、 $Sb(OH)_6^-$ である場合を除き、陽イオン重合性有機化合物はその中少なくとも10重量%以上の割合で脂環族エポキシ樹脂を含有するのが好ましい。

本発明の発色性硬化組成物には、さらにカチオン重合をそこなわない範囲で希釈のための溶剤や改質のための非反応性の樹脂やプレポリマーを配合することができる。

またたとえば電気特性等の物性を改良する目的のため、本発明の組成物と有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性等の物性をもたせるなどの目的でポリオールを混合するとよい。

また本発明の組成物の具体的使用例の一つとして、造形体を形成させるには、特開昭60-247515号公報および特開平2-24121~特開平2-24127号公報等に記載されているように、容器に収容したもしくはノズルから放出する本発明の発色および硬化性組成物に対して一定の距離をおいて導光体を相対的に移動しつつ、その導光体を通して硬化に必要なエネルギー線を照射することによって行なうことができる。

これまで造形体と樹脂組成物が無色あるいは同色の透明であったため見分けることが困難であったが、本発明の発色性硬化組成物を使用することによって造形体形成の様子が鮮やかな色相で変化により判断できるとともに、最終的にカラフルで

硬化した所望形状の造形体を得ることができる。

〔作用〕

本発明の発色及び硬化性組成物は、エネルギー線、例えば紫外線あるいは電子線などの放射線の照射、あるいは加熱によって鮮明に発色し、しかも優れた保存安定性のある硬化物を与える。これらのメカニズムは完全に理解されていないが次のようであろうと考えられる。

エネルギー線の照射あるいは加熱によって、オニウム塩が解離し、生じたルイス酸によってラクトン環が開環して発色するとともに、ラクトン環はフリーのカルボン酸となり、このカルボン酸は陽イオン重合性化合物およびオニウム塩とも反応する。また、オニウム塩から発生したルイス酸は陽イオン重合性化合物および、発色したロイコ染料と陽イオン重合性化合物との反応生成物を重合硬化する。発色反応と重合反応は競合して進行し、発色したロイコ染料は重合体と結合して固定化されることにより、光や溶剤で退色あるいは消色し

なくなり、また溶剤で抽出されることもなくなる。

また、ラジカル系開始剤の存在下にエネルギー線の照射により重合する化合物を含む場合、その種類によって放射線の照射によるオニウム塩の解離が抑制され、エネルギー線の照射によりラジカル系開始剤の存在下にエネルギー線の照射により重合する化合物が重合硬化し、この重合硬化物の中に陽イオン重合性化合物、オニウム塩およびロイコ染料が閉じこめられ安定になる。このような状態の重合硬化物を加熱すると、加熱によってオニウム塩が解離してルイス酸を生じ、このルイス酸によってロイコ染料が発色し、上記反応と同様にして発色したロイコ染料が重合硬化物に固定化されることにより、光や溶剤で退色あるいは消色しなくなり、また溶剤で抽出されることもなくなる。

以下実施例によって本発明の有効性をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に制約されるものではない。

実施例 1～11

陽イオン重合性化合物として脂環式エポキシ樹脂 (ERL-4221: ユニオンカーバイド社製) 100 重量部に、オニウム塩とロイコ染料として表 1 に示す種々のスルホニウム塩 3.0 重量部及びロイコ染料 0.3 重量部を加え均一に混合して実施例 1～11 の組成物とした。この組成物を各々 80 μ l 取り、ガラス板上に塗り広げ、130℃に加熱した熱板上で発色、硬化させた。発色濃度と硬化性及び発色濃度の保存性 (耐油性、耐光性、耐溶剤性) を調べ、結果を表 1 に示した。

比較例 1

実施例 1 で使用した陽イオン重合性化合物である脂環式エポキシ樹脂 (ERL-4221: ユニオンカーバイド社製) の代わりに、液状アクリル樹脂 (メタクリル酸メチル/メタクリル酸=95/5 wt/wt 共重合体) を使用し、これに表 1 に示す実施例 1 のスルホニウム塩 3.0 重量部及びロイコ染料 0.3 重量部を配合して比較例 1 の組成物とした。この組

成物 80 μ l を取り、実施例 1～11 と同様にガラス板上に塗布し、130℃に加熱した熱板上で発色させ、発色濃度と硬化性および発色保存性を調べ、結果を表 1 に示した。

比較例 2

実施例 1 の組成からロイコ染料 0.3 重量部を添加しない組成物を調整し、比較例 1 同様にして塗布、発色硬化し、その性能を表 1 に示した。

比較例 3

比較例 1 の組成においてクリスタルバイオレットラクトン: CVL の代わりに 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン: ODB 染料 0.3 重量部を配合した組成物を調整し、比較例 1 同様にして塗布、発色硬化し、その性能を表 1 に示した。

比較例 4

比較例 1 の組成においてラクトン環を有するロイコ染料 CLV の代わりに、ラクトン環をもたない有色染料クリスタルバイオレット 0.3 重量部を配

合した組成物を調製し、比較例1同様にして塗布、発色硬化し、その性能を表1に示した。

実施例1～11で使用し表1中に示したラクトン環を有するロイコ染料の略号は以下の通りである。

CVL:クリスタルバイオレットラクトン、

ODB:3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

RED-3:3-ジエチルアミノ-ベンゾ〔C〕フルオラン、

G-118:3,6-ジ(α-ジメチルアミノ)-フルオラン-9-スビロー-3-(6-ジメチルアミノ)フタリド、

ODB-2:3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

S-205:3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

NB:3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシ

フェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、

PSD-150:3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

表1より、陽イオン重合性有機化合物として脂環族エポキシ樹脂に各種のスルホニウム塩とロイコ染料を配合した実施例1～11の本発明の組成物は、加熱前の着色は液着色の値が示すように殆ど、無色であるが、加熱によりただちに発色と硬化が起こり、その発色濃度はきわめて濃く鮮明であり、この発色は熱油中においても、長時間のフェードメーター露光においても全く変退色しない。更に、アセトンによる抽出テストによっても、硬化物の発色濃度は全く変化しないことから、この発色体は硬化物と化学的に強固に結合していることをしめしている。

これに対し、陽イオン重合性化合物の代わりに

アクリル樹脂を加えた比較例1、3は、加熱により発色はするものの硬化しなかった。その発色は、ロイコ染料の種類によらず、熱油や光では若干退色する程度であったが、発色体はアセトンで抽出され硬化物は元の無色になってしまい、発色体は硬化物と特別な強い結合体とはならないことを示している。

実施例1からロイコ染料を除いた比較例2の組成物は、加熱により硬化はするが当然ながら全く発色しなかった。

更に、ロイコ染料であるCVLのラクトン環が無い有色染料であるクリスタルバイオレットを使用した比較例4の組成物は、液着色の値が示すように硬化前から濃く着色しており、加熱により硬化はするが、その発色体はアセトンで容易に抽出されることから、発色体は重合硬化体と何等反応していないと考えられる。

実施例12～21

陽イオン重合性有機化合物として、芳香族エポ

キシ樹脂であるビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP-4100:旭電化社製)50重量部に、表2に示す種々のスルホニウム塩1.5重量部及びロイコ染料0.3重量部を加え、均一に混合し、更にラジカル重合性化合物として表2に示す各種の紫外線硬化樹脂50重量部を添加して、実施例12～21の組成物を調製した。この組成物各々80μlを取って、UV照射装置(アイグラフィック社製、光出力3KW1灯)を用いて、組成物表面より12cmの距離から紫外線を照射し、コンベア速度5m/分の条件で硬化させた。発色濃度と硬化性及び発色濃の保存性(耐油性、耐光性、耐溶剤性)を調べ、結果を表2に示した。

表2中の紫外線硬化樹脂の欄の略号は次の通りである。

以下の略号の頭の*は、各紫外線硬化樹脂にラジカル系重合開始剤(GRANDIC5015:大日本インキ社製)を2.5%添加したことを示している。

*THPTA:トリメチロールプロパンアクリレート

(SARTOMER351、ソマール社製)、

*A-8030: オリゴエステルアクリレート (アロニクスH-8030、東亜合成化学社製)

GRANDIC 5020: 予めラジカル系重合開始剤

(GRANDIC5015: 大日本インキ社製) を
2.5 %を含むウレタンアクリレート、
大日本インキ社製)

*G-5007: エポキシアクリレート (大日本インキ製)

*DPCA-60: ジベンタエリトールヘキサアクリレート変性カプロラクトン (KAYARAD DPCA-60、日本火薬社製)

*R-551: ビスフェノールAジアクリレート変性E0 (日本火薬社製)

*A-BPE-10: ジエステルアクリレート、新中村化学工業社製)

比較例 5

実施例 1 2 から陽イオン重合性有機化合物 EP-4100 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂: 旭電化

と同様にして比較例 8 の組成物を調製し、実施例 1 2 と同様に評価して結果を表 2 に示した。

表 2 から、実施例 1 2、1 3、1 7 ~ 2 1 は紫外線照射すると発色と同時に硬化するが、驚くべきことに、この発色硬化物を通常であれば退色テストとなる熱油中に置いたり、フェードメーターで長時間光照射をすると、逆に濃色化してくる。この傾向はアセトン抽出テストにおいても同様である。

ところが、実施例 1 4 ~ 1 6 の組成物は、紫外線照射によって硬化物となるが全く発色しない。しかし、この硬化物を耐油性及び耐光テストのために、熱油中に置いたり、フェードメーターにより光照射を行なったりすると、退色するかわりに、鮮明に着色する。これはテストにより加熱されるからであると考えられる。このようにして発色した硬化体をアセトン中に置いても、発色体が抽出されることはなく、発色が保存された。

これに対し、陽イオン樹脂合成化合物を欠く比

社製)を除いた外は、全く実施例 1 2 と同様にして比較例 5 の組成物を調製し、評価して結果を表 2 に示した。

比較例 6

実施例 1 2 の組成から「*TMPTA」とロイコ染料を除いた外は、全く実施例 1 2 と同様にして比較例 6 の組成物を調製し、評価して結果を表 2 に示した。

比較例 7

実施例 1 3 の組成から、重合性材料である「EP-4100」および「*TMPTA」を除き、ロイコ染料をCVLに代えてODBを使用して、均一に混合して比較例 7 の組成物とし、実施例 1 2 と同様に評価して結果を表 2 に示した。

比較例 8

実施例 1 3 の組成において、ラジカル重合性化合物を「*TMPTA」から「*G-5007」に代え、ロイコ染料をCVLからラクトン環をもたない有色染料クリスタルバイオレットに代えた外は実施例 13

比較例 5 の組成物は、きわめて濃色に発色硬化するが、フェードメーターによる光暴露によってかなり退色し、その発色体はアセトンにより総て抽出されてしまう。

重合性化合物を全く含まない比較例 7 は、紫外線照射によっても発色も硬化もしない。ロイコ染料の代わりに有色染料を用いた比較例 8 及び比較例 5 の結果と実施例 1 2 ~ 2 1 の評価を勘案すると、本発明の組成物による発色体は、ロイコ染料による発色は単なる発色でなく、発色したロイコ染料と重合体樹脂が化学的に強固に結合したものであることを示唆している。

表 - 1

実施例	オニウム塩	陽イオン重合性化合物	その他材料	ロイコ染料	硬化性	発色速度	耐油性	耐光性	耐溶剤性	濃着色
1		ERL-4221	—	CVL	○	2.0	2.1	2.1	2.0	0.06
2		ERL-4221	—	CVL	○	2.2	2.2	2.3	2.2	0.07
3		ERL-4221	—	008	○	2.0	2.1	2.1	2.0	0.06
4		ERL-4221	—	RED-3	○	1.8	1.75	1.78	1.88	0.06
5		ERL-4221	—	G-118	○	1.98	1.99	1.98	1.99	0.06
6		ERL-4221	—	CVL	○	2.3	2.4	2.3	2.3	0.07
7		ERL-4221	—	008-2	○	2.0	2.05	2.0	2.1	0.07
9		ERL-4221	—	S-205	○	1.99	1.97	1.97	1.98	0.07
10		ERL-4221	—	NB	○	2.2	2.5	2.5	2.4	0.07
11		ERL-4221	—	PSD-150	○	1.95	1.96	1.94	1.93	0.08
比較例										
1		—	アクリル樹脂	CVL	なし	1.3	1.25	0.96	0.08	0.10
2		ERL-4221	—	—	○	0.03	0.03	0.06	0.05	0.06
3		—	アクリル樹脂	008	なし	1.28	1.25	1.05	0.10	—
4		ERL-4221	—	クリスタル バイオレット	○	1.65	1.64	1.02	0.56	1.70

表 - 2

実施例	オニウム塩	陽イオン重合性化合物	その他材料	ロイコ染料	UV 硬化性	硬化時の 発色速度	耐油性	耐光性	耐溶剤性	濃着色
12		EP-4100	•TMPA	CVL	○	2.0	2.1	2.1	2.0	0.06
13		EP-4100	•TMPA	CVL	○	2.2	2.2	2.3	2.2	0.07
14		EP-4100	A-8030	008	○	0.09	2.1	2.1	2.0	0.06
15		EP-4100	A-8030	RED-3	○	0.09	1.75	1.78	1.88	0.06
16		EP-4100	G-5020	G-118	○	0.10	1.99	1.98	1.99	0.06
17		EP-4100	•C-5007	CVL	○	1.95	2.4	2.3	2.3	0.07
18		EP-4100	•C-5007	008-2	○	1.75	2.05	2.0	2.1	0.07
19		EP-4100	•OPCA-60	S-205	○	1.65	1.97	1.97	1.98	0.07
20		EP-4100	•R-551	NB	○	1.78	2.5	2.5	2.4	0.07
21		EP-4100	•A-BPE-10	PSD-150	○	1.65	1.96	1.94	1.93	0.08
比較例										
5		—	•TMPA	CVL	○	1.3	1.25	0.96	0.25	0.10
6		EP-4100	—	—	なし	0.03	0.03	0.06	0.05	0.06
7		—	—	008	なし	0.06	—	—	—	—
8		EP-4100	•C-5007	クリスタル バイオレット	○	1.65	1.64	1.02	0.56	1.70

実施例 22 ~ 30

予めスルホニウム塩を添加してある表3に示すエポキシ系の紫外線硬化樹脂(ES800, ES810, ES820: いずれも旭電化社製) 100重量部に、表3に示すロイコ染料0.3重量部を加え混合して実施例22~30の組成物を得た。この組成物について、実施例12~21と同様に紫外線により発色硬化させ、同様に評価して結果を表3に示した。

比較例 9, 10

実施例22の組成からロイコ染料を除いた組成物を比較例9、ロイコ染料CVLを有色染料クリスタルバイオレットに代えたものを比較例10の組成物とし、同様に発色、硬化および評価して、結果を表3に示した。

表3によれば、この場合も紫外線照射により発色と硬化が同時におこり、発色体は硬化した樹脂を強固に結合しているものと考えられる。

実施例 31 ~ 41

陽イオン重合性化合物として、実施例31~41

し、評価して結果を表4に示した。

比較例 12

実施例31の組成からラジカル重合開始剤を含む「*THPTA」とロイコ染料を除いた外は、全く実施例31と同様にして比較例12の組成物を調製し、評価して結果を表4に示した。

比較例 13

実施例31の組成から、重合性材料である「S-2010」およびラジカル重合開始剤を含む「*THPTA」を除き、ロイコ染料CVLをODBに代えて、均一に混合して比較例13の組成物とし、実施例31と同様に評価して結果を表4に示した。

比較例 14

実施例32の組成において、ラジカル重合性化合物を「*THPTA」から「*G-5007」に代え、ロイコ染料をCVLからラクトン環をもたない有色染料クリスタルバイオレットに代えた外は実施例32と同様にして比較例14の組成物を調製し、実施例31と同様に評価して結果を表4に示した。

の組成物を得た。セロキサイドS-2021(脂環式エポキシ樹脂:ダイセル化学工業社製)50重量部に、表1に示す種々のスルホニウム塩あるいはヨウドニウム塩1.5重量部及びロイコ染料0.3重量部を加え、均一に混合し、この組成物に更に、実施例12~21で使用した各種の紫外線硬化樹脂50重量部を添加して実施例31~41の組成物を得た。この組成物各々20μlを、電子線照射装置(アイグラフィック社製TYPE:CB 175/15/180L)により、電子線加速電圧:175kV、試料移動速度:5m/分、照射量:5Mrad・m/minの条件で発色、硬化させ、発色濃度と硬化性及び発色濃度の保存性(耐油性、耐光性、耐溶剤性)を調べ、結果を表4に示した。

比較例 11

実施例31から陽イオン重合性有機化合物セロキサイドS-2021(脂環式エポキシ樹脂:ダイセル化学工業社製)50重量部を除いた外は、全く実施例31と同様にして比較例11の組成物を調製

表4の結果は、表2の結果と同様であり、電子線による硬化発色と紫外線による硬化発色は同様の効力を有するものであることが示された。

本発明の組成物の評価に当たって使用した方法は下記の通りである。

発色濃度の測定:マクベス濃度計(アンバーフィルター使用)を使い測定した。

耐油性試験:発色硬化物を150℃サラダオイルに2時間浸漬し、耐油性処理後、発色濃度を測定した。耐油処理前後の発色濃度の変化が少ない程、耐油性が優れている。

耐光性試験:発色硬化物をフェードメーター(東洋精機製作所model-DH)にて7時間暴露、耐光性処理後、マクベス濃度を測定した。光暴露処理前後の発色濃度に変化が少ない程、耐光性が優れている。

耐溶剤性試験:発色硬化物をアセトン溶液中に浸漬し、溶液中に色素が溶出されるかどうかを硬化物の発色濃度を測定することによって行なった。

処理前後の発色濃度に変化が少ない程、耐溶剤性が優れている。脱色して硬化物の発色濃度が小さくなければ、耐溶剤性が劣ると判断する。

液着色：エネルギー線の照射を行なう前の組成物の着色を、組成物をサンプル管を通してマクベス濃度計（アンバーフィルター使用）を使い測定した。

以上の結果から本発明の組成物は輻射エネルギーを加える前はほとんど着色の無い液状組成物であるが、熱、紫外線及び電子線の輻射又は照射によって鮮明に発色するか又は硬化後、熱エネルギーによって発色する。しかも優れた保存安定性のある発色硬化物を与える。

それに対して陽イオン重合性有機化合物、オニウム塩及びラクトン環を有するロイコ染料のいずれが欠けても満足する十分な効果が得られない。

特にスルホニウム塩とラクトン環を有するロイコ染料のみではある程度耐油性のある発色が得られるものの、耐光性及び耐溶剤性が劣り、しかも

残留スルホニウム塩による臭気があり本発明の用途に使用出来ない。

表 - 3

実施例	スルホニウム塩を含む陽イオン重合性化合物	ロイコ染料	UV 硬化性	硬化時の 発色濃度	耐油性	耐光性	耐溶剤性	液着色
22	KS-800	CVL	○	1.68	2.1	2.1	2.0	0.06
23	KS-800	CVL	○	1.75	2.2	2.3	2.2	0.07
24	KS-800	OD8	○	1.54	2.1	2.1	2.0	0.06
25	KS-810	RED-3	○	1.35	1.75	1.78	1.88	0.06
26	KS-810	G-118	○	1.21	1.99	1.98	1.99	0.06
27	KS-820	CVL	○	1.96	2.4	2.3	2.3	0.07
28	KS-820	S-205	○	1.55	1.97	1.97	1.98	0.07
29	KS-810	FB	○	1.35	2.5	2.5	2.4	0.07
30	KS-810	PSD-150	○	1.45	1.96	1.94	1.97	0.08
比較例 9	KS-800	—	○	0.05	0.05	0.06	0.09	0.03
10	KS-800	クリスタル バイオレット	○	1.65	1.64	1.02	0.56	1.70

表 - 4

実施例	オニウム塩	陽イオン重合性化合物	その他材料	ロイコ染料	電子線硬化性	硬化時の発色濃度	耐油性	耐光性	耐溶剤性	液着色
3 1		S-2010	•THPTA	CVL	●	1.5	2.1	2.1	2.0	0.06
3 2		S-2010	•THPTA	CVL	●	1.2	2.2	2.3	2.2	0.07
3 3		S-2010	A-8030	008	●	0.09	2.1	2.1	2.0	0.06
3 4		S-2010	A-8030	RED-3	●	0.09	1.75	1.78	1.88	0.06
3 5		S-2010	G-5020	G-118	●	0.61	1.99	1.98	1.99	0.06
3 6		S-2010	•G-5007	CVL	●	0.16	2.4	2.3	2.3	0.07
3 7		S-2010	•G-5007	008-2	●	1.17	2.05	2.0	2.1	0.07
3 9		S-2010	•OPCA-60	S-205	●	1.46	1.97	1.97	1.98	0.07
4 0		S-2010	•R-551	NB	●	1.12	2.5	2.5	2.4	0.07
4 1		S-2010	•A-BPE-10	PSD-150	●	0.22	1.96	1.94	1.97	0.08
比較例										
1 1		—	•THPTA	CVL	●	1.3	1.25	0.96	0.25	0.10
1 2		S-2010	—	—	なし	0.03	0.03	0.06	0.05	0.06
1 3		—	—	008	なし	0.06	—	—	—	—
1 4		S-2010	•G-5007	クリスタルバイオレット	●	1.65	1.64	1.02	0.56	1.70

実施例 4 2

陽イオン重合性有機化合物として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 87 部、オニウム塩としてトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 3 部、ロイコ染料として CVL 0.2 部を混合して、光学的造形用樹脂を得た。樹脂組成物を入れる容器をのせた三次元 NC (数値制御) テーブル、樹脂組成物中を形成された造形体を上下に移動させるためエレベーター、ヘリウム-カドミウムレーザー (波長 325 nm) と、光学系及びパーソナルコンピュータを中心とする制御部より構成される光学的造形システムを用いて、容器内の樹脂組成物の表面に、所望の造形体の断面を形成するようにコンピュータにより制御されたレーザー光を照射し、造形体の断面硬化物が得られるにしたがって、エレベーターを下げることでより硬化物表面に現われる新たな樹脂組成物に再びレーザー光を照射することを順次繰り返すことに

より、上記の組成物から底面の直径 10 mm、高さ 14 mm、厚さ 0.6 mm の鮮やかな青紫色の円筒を造形した。また、造形中に於いてもレーザーにより硬化にした部分は、無色の樹脂組成物が鮮明な青色を呈し、造形経過が鮮明に観察できた。この造形物の発色濃度保存性 (耐油性、耐光性、耐溶剤性) を調べた結果、前記の実施例同様に優れた安定性が得られた。

実施例 4 3

陽イオン重合性有機化合物として 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 87 部に、オニウム塩としてビス-(4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル)スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート 3 部、ラジカル重合性化合物としてトリメチロールプロパンアクリレート SARTOMER31、ソマル社製 20 部、ラジカル系重合開始剤としてベンゾフェノン 2 部、CVL 2 部を混合して青発色性光学的造形用樹脂を得た。この樹脂組成物を

用いて実施例42と同様にして底面の直径10mm、高さ14mm、厚さ0.6mmの鮮やかな青紫色の円筒を造形した。また、造形中に於いてもレーザーにより硬化にした部分は、無色の樹脂組成物が鮮明な青色を呈し、造形経過が鮮明に観察できた。この造形物の発色濃度保存性(耐油性、耐光性、耐溶剤性)を調べた結果、上記の実施例同様に優れた安定性が得られた。

実施例44

陽イオン重合性有機化合物として3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート87部、スルホニウム塩としてトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート3部、CVL 0.2部を混合して、青発色性光学的造形用樹脂を得た。

上記の陽イオン重合性有機物とスルホニウム塩とに、CVL 0.2部の代わりに3-ジエチルアミノ-ベンゾ(C)フルオラン0.2部を同様に混合してピンク色発色性光学的造形用樹脂を得た。実施

実施例42と同様の方法により上記の造形用樹脂の組成物から底面の直径10mm、高さ14mm、厚さ0.6mmの青紫色鮮やかに色の円筒を造形した。また、造形中に於いても造形経過が鮮明に観察できた。この造形物の発色濃度保存性(耐油性、耐光性、耐溶剤性)を調べた結果、上記の実施例同様に優れた安定性が得られた。

(発明の効果)

本発明の発色及び硬化性組成物は、これにエネルギー線を照射するか及び/又は加熱すると、発泡で伴わず、耐久性の優れた発色硬化物を得ることができる。しかも、これまで組成物中の重合性有機物質の硬化開始、及び硬化完了を確認するためには、硬化操作後、硬化物に物理的に触ることによって確かめる以外方法が無かったが、本発明の組成物にすることによって加熱やエネルギー線の照射によって硬化開始、硬化完了の状況が物理的に触れることなしに、明瞭に把握出来る。そのため光学的造形用樹脂、封止剤、接着剤の分野に

例42の光学的造形システムを用いて、この二種の造形用樹脂を交互に代えることによって上記の2種類の組成物から底面の直径10mm、高さ14mm、厚さ0.6mmの青紫色とピンク色からなる縞状に鮮やかに色の変化した円筒を造形した。また、造形中に於いても造形経過が鮮明に観察できた。この造形物の発色濃度保存性(耐油性、耐光性、耐溶剤性)を調べた結果、前記の各実施例同様に優れた安定性が得られた。

実施例45

陽イオン重合性有機物として3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート87部に、スルホニウム塩として2-ブテニルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート2部、4-4'-ビス{ジ(βヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ}フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート2部とロイコ染料としてCVL 0.2部を混合して、青発色性光学的造形用樹脂を得た。

効果的に利用できる。

またこれまで感圧紙、感熱紙に使用されており、それらの発色体が完全に安定化することは難しいとされていたラクトン環を有するロイコ染料を本発明の組成物の成分とし、発色させると、得られる発色硬化体は苛酷な耐光テストに耐え、飛躍的に色相を安定化することができる。従って、ロイコ染料をこれまで使用できなかった環境でも鮮明な色相を失うことなく維持できるので、本発明の組成物は、光学的造形用樹脂、装飾用ポッティング剤、封止剤、接着剤の分野で有用に使用することができる。さらに電子部品の封止剤、接着剤として紫外線及び電子線の輻射又は照射によって硬化のみを行い、その後の熱履歴を使用するロイコ染料種類に応じて鮮明な赤、青、黄色の着色で知れることも可能であり、インテリジェント材料としても利用できる。

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁹

G 03 F 7/004
7/027
7/029
7/033
7/038

識別記号

5 0 7
5 1 5

5 0 3

庁内整理番号

7124-2H
9019-2H
9019-2H
9019-2H
7124-2H

⑦発明者 秦

邦 男

東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研
究所内